# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

2000-133270

(43)Date of publication of application: 12.05.2000

(51)Int.CI.

H01M 4/62 H01M 10/40

(21)Application number: 10-303083

\_\_\_\_\_

(22)Date of filing:

23.10.1998

(71)Applicant : SONY CORP

(72)Inventor: KEZUKA KOICHIRO

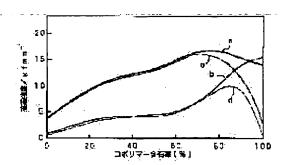
MATSUNE KIYOMITSU HATASAWA TAKENOBU

SHIBUYA MASHIO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the peeling of an active material layer on a negative electrode and a positive electrode and to improve the cycle characteristic of a nonaqueous electrolyte battery. SOLUTION: This nonaqueous electrolyte battery is provided with a positive electrode and a negative electrode each constituted of a current collector and an active material layer containing an active material formed on the current collector and a binder. A copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene and polyvinylidene fluoride are used as the binder of the negative electrode and the positive electrode. The ratio of the copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene in the binder is 30–95 wt.%. The ratio of hexafluoropropylene in the copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene is 3–30 wt.%.



# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-133270 (P2000-133270A)

(43)公開日 平成12年5月12日(2000.5.12)

(51) Int.Cl.7

酸別記号

FΙ

テーマコート\*(参考)

H01M 4/62

10/40

H01M 4/62 10/40 Z 5H003

Z 5H029

В

### 審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-303083

(22)出願日

平成10年10月23日(1998.10.23)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 毛塚 浩一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(72)発明者 松根 滑光

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内

(74)代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

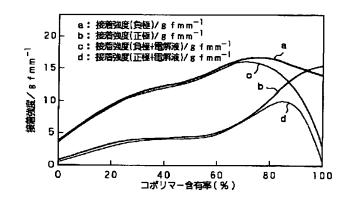
最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 非水電解質電池

# (57)【要約】

【課題】 負極電極や正極電極における活物質層の剥離 を防止し、非水電解質電池におけるサイクル特性を改善 する。

【解決手段】 集電体と、上記集電体上に形成され活物 質と結着剤とを含有する活物質層とからなる正極電極及 び負極電極を有する非水電解質電池である。負極電極、 正極電極の結着剤として、ビニリデンフルオライドとへ キサフルオロプロピレンとの共重合体とポリビニリデン フルオライドとを併用する。このとき、ビニリデンフル オライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の結 着剤中に占める割合はが30~95重量%である。ま た、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレ ンとの共重合体において、ヘキサフルオロプロピレンの 割合は3~30重量%である



					To the second of		<del>प्रक्र च्याच्या ।</del> 	<i>नम</i> 		. 7	• - =			**c	1
		+	o or a section	ு இதிக்கு கூட்ட							<b>.</b>				
			40.7	77-44				•							
87		3.3.			6										
M.		r							1						
			e de la companya de La companya de la co			100	1	. <del> </del>	" AF".		* *	• *	. 2		
*			iking Kabupatèn	i y s											
120		•		200a		***					*				
				•		.*			. •	٠.					
, pr.												•	, ē		-
ų.															j.
ij.	<i>:</i>			#		-0					*	•		*	7
· .				A.,						•					
				w.											* .
<i>2</i> 1			*		, ∴ <del>t</del> ij	8 A					rith or security		Associated and the second		
				ing the second s					ŧ		**				
4.						1 - 1 - 2 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -					,				4
		•		1.11	· 3										3
*						. ,									. 38
ı.c		· .	1.5			•									
					r ee										
¥4.				7 ुर्चा उ. १४५०			, X *					\$* · .		~ 38°	12- 51-14
				. *	•										***
															ر ه و
				N.											eg de
										· . s	F				1
								<b>.</b>			.*				5 2 3 3
in.							٠.				•		÷.		1 23 9 3 1 1 1 1
*			a	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	erio e esperante de la compansión de la co	\$ 1 × 1									2
	:*		- 10 - 10 - 10	en e							÷				48
		Ġ								· ·	.1				<b>3</b> .
:							* <b>5.</b>								*
e .						•.									-
* .		14	*,			7.24	•								
															: .,
·									di di		The Species				
 5								٠.	* ·						
												1.5			
. •															
			•						x - 1			•			
				ja d	Johann				, t						

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体と、上記集電体上に形成され活物 質と結着剤とを含有する活物質層とからなる正極電極及 び負極電極を有し、

上記正極電極及び/又は負極電極の結着剤は、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体及びポリビニリデンフルオライドを含有することを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体の結着剤中に占める割合が30~95重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体において、ヘキサフルオロプロピレンの割合が3~30重量%であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記負極電極の活物質として、リチウムをドープ、脱ドープし得る材料を含むことを特徴とする 請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項5】 上記リチウムをドープ、脱ドープし得る 20 材料が炭素材料であることを特徴とする請求項4記載の 非水電解質電池。

【請求項6】 上記正極電極の活物質として、リチウム と遷移金属の複合酸化物を含むことを特徴とする請求項 1記載の非水電解質電池。

【請求項7】 電解質としてマトリクス高分子及びリチウム塩を含むゲル電解質又は固体電解質を用いたことを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液あるいは固体電解質、ゲル状電解質を用いた非水電解質電池に 関するものであり、特に、結着剤の改良に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近年、カメラー体型VTR、携帯電話、 携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その高性能が図られている。

【0003】そして、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池、なかでもリチウムイオ 40ン電池について多くの研究がなされている。

【0004】例えば、より高性能な機器は電池に多大な 負荷を要求するため、低負荷での使用時に比べてサイク ル劣化が大きい。このため、より過酷な条件でもサイク ル性能が維持できる電池が求められている。

#### [0005]

【発明が解決しようとする課題】従来のポリビニリデンフルオロライド単体を結着剤として用いた電池は、高負荷でのサイクル時に電極、特に負極活物質層の集電体からの剥離により、容量劣化を引き起こす。

【0006】この活物質層の剥離は、充放電サイクルにおける活物質の膨張、収縮によって引き起こされる。

【0007】本発明は、かかる従来のものの有する欠点を解消するために提案されたものであり、負極電極や正極電極における活物質層の剥離を防止することを目的とし、これにより過酷な条件でも優れたサイクル性能を発揮する非水電解質電池を提供することを目的とする。

#### [0008]

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の非水電解質電池は、集電体と、上記集電体上に形成され活物質と結着剤とを含有する活物質層とからなる正極電極及び負極電極を有し、上記正極電極及び/又は負極電極の結着剤は、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体及びポリビニリデンフルオライドを含有することを特徴とするものである。

【0009】結着剤に、ビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体とポリビニリデンフルオライドとを併用することにより、ポリビニリデンフルオロライド単体を用いた場合に比べて集電体への接着強度が高くなり、その結果、高負荷でのサイクル特性が向上する。

#### [0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明の非水電解質電池の 構成について、詳細に説明する。

【0011】本発明の非水電解質電池は、集電体と、上 記集電体上に形成され活物質と結着剤とを含有する活物 質層とからなる正極電極及び負極電極を有してなるもの である。

【0012】そして、これら正極電極、負極電極のいずれか一方、あるいは両方の結着剤としてビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体(コポリマー)及びポリビニリデンフルオライドを用いることが大きな特徴である。

【0013】ここで、結着剤中のコポリマーの割合は、30~95重量%とすることが好ましい。コポリマーの割合が少なすぎると、十分な接着強度を確保することができない。また、逆にコポリマーの割合が多すぎても接着強度が低下する。これまで、コポリマーの割合が多いほど接着強度が上がると考えられてきたが、本発明者等の実験によれば、電解液を含む電池内では、コポリマーの割合が多すぎると却って接着強度が低下することがわかった。このような現象は、本発明者等によって初めて明らかにされたものである。

【0014】また、コポリマーにおけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、3~30重量%とすることが好ましい。この範囲を外れると、やはり接着強度が低下する

【0015】本発明の電池は、上記のような結着剤を使用する以外は、従来のリチウムイオン電池と同様に構成

	a la juliante a partir de la compania del compania del compania de la compania del la compania de la compania del la compania de la compania de la compania del la compania de la compania del la compania	e waard oo a waxaa waxaa ya ya ka ya ka waxaa k	
	The second se		
	and the graduation of the state		
			. 2
			. 4
asi a	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}$		:
e i	and the second of the second o	A Commence of the Commence of	
			* 1, 1
•			
		$\mathbf{e}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \mathbf{e}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$	
	e de la composition della com		
			es.
۹,			
•	$(\Phi_{ij}) = \frac{1}{4} \frac{\partial \Phi_{ij}}{\partial t} = \frac{1}{4} $		7
			. 🔆 🕹 🐔
			## 8
			,
			. 8 
		The second of th	4
			18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 1
			) : 1978
			. 22
		The second of the second	
			*1.
			1
		ers of the second of the secon	<b>.</b>
		and the second s	. 43
	en e		
	And the second s		
• .			
		The state of the s	
			.*
	the state of the s		

することができる。

【0016】すなわち、リチウムイオン電池を構成する場合の負極材料としては、リチウムをドープ、脱ドープできる材料を使用することができる。このような負極の構成材料、たとえば難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス)、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムをドープ、脱ドープできる材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子やSnO2等の酸化物を使用することもできる。このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0017】正極は、目的とする電池の種類に応じて、 金属酸化物、金属硫化物または特定の高分子を正極活物 質として用いて構成することができる。たとえばリチウ ムイオン電池を構成する場合、正極活物質としては、T i S2、MoS2、NbSe2, V2O5等のリチウムを含 有しない金属硫化物あるいは酸化物や、LiMO2 (式 中Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状 態によって異なり、通常0.05以上1.10以下であ る。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用するこ とができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金 属Mとしては、Co, Ni, Mn等が好ましい。このよ うなリチウム複合酸化物の具体例としてはLiCo O2, LiNiO2, LiNiyCo1-y O2(式中、0<y <1である。)、LiMn2O4等を挙げることができ る。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を発生でき、 エネルギー密度的に的に優れた正極活物質となる。正極 には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用して もよい。また、以上のような正極活物質を使用して正極 を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を添加す ることができる。

【0018】電解質は、非水電解液あるいは固体電解質、ゲル状電解質のいずれであってもよい。

【0019】例えば固体電解質電池、またはゲル状電解質電池を考えた場合、高分子固体電解質に使用する高分 40子材料としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、及びこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどもしくはフッ素系ポリマーとして、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロティド)やポリ(ビニリデンフルオロティドーco-トラフルオロエチレン)、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-トリフルオロエチレン)などおよびこれらの混合物が各種使用でき 50

るが、勿論、これらに限定されるものではない。

【0020】正極活物質層または負極活物質層に積層されている固体電解質、またはゲル状電解質は、高分子化合物と電解質塩と溶媒、(ゲル電解質の場合は、さらに可塑剤)からなる溶液を正極活物質層または負極活物質層に含浸させ、溶媒を除去し固体化したものである。正極活物質層または負極活物質層に積層された固体電解質、またはゲル状電解質は、その一部が正極活物質層または負極活物質層に含浸されて固体化されている。架橋系の場合は、その後、光または熱で架橋して固体化される。

【0021】ゲル状電解質は、リチウム塩を含む可塑剤と2重量%以上~30重量%以下のマトリクス高分子からなる。このとき、エステル類、エーテル類、炭酸エステル類などを単独または可塑剤の一成分として用いることができる。

【0022】ゲル状電解質を調整するにあたり、このような炭酸エステル類をゲル化するマトリクス高分子としては、ゲル状電解質を構成するのに使用されている種々の高分子が利用できるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ(ビニリデンフルオロライド)やポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0023】高分子固体電解質は、リチウム塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリ (エチレンオキサイド) や同架橋体などのエーテル系高分子、ポリ (メタクリレート) エステル系、アクリレート系、ポリ (ビニリデンフルオロライド) やポリ (ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン) などのフッ素系高分子などを単独、または混合して用いることができるが、酸化還元安定性から、たとえばポリ (ビニリデンフルオロライド) やポリ (ビニリデンフルオロライド) やポリ (ビニリデンフルオロライド) やポリ (ビニリデンフルオロライド) やポリ (ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン) などのフッ素系高分子を用いることが望ましい。

【0024】このようなゲル状電解質または高分子固体電解質に含有させるリチウム塩として通常の電池電解液に用いられるリチウム塩を使用することができ、リチウム化合物(塩)としては、例えば以下のものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】たとえば、塩化リチウム臭化リチウム、ヨウ化リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、臭素酸リチウム、ヨウ素酸リチウム、硝酸リチウム、テトラフルオロほう酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、酢酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドリチウム、LiAsF6、LiCF3SO3、LiC(SO2CF3)3、LiAlC14、LiSiF6等を挙げることができる。

【0026】これらリチウム化合物は単独で用いても複数を混合して用いても良いが、これらの中でLiP F6、LiBF4が酸化安定性の点から望ましい。

			The state of the s	भी है। सम्बद्धाः की है स्रोतिक सम्बद्धाः की है	न् = च्याः महरूप्रस≖	र, इ. स <del>च</del>	
÷.	· '9.						
		17. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1.	es a	1/2	\$5. 10.4	No.	i jak
		The state of the s	se s	<b>*</b>			
		Samuel State of the second	*			. · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		***************************************				e di salah s	+ - q . ₹ - 5
		i.e	•	•	a /		
			trops				; *q
Ņr.		· ·	:	X **	****		<del>-</del>
·				e and Section 1			
<b>.</b>			2.1				1
tang Mangg			$\frac{1}{2} = \mathcal{L}_{\mathcal{A}}}}}}}}}}$	•		*	
			*	. V			*
*				. f			4 <u>.</u> .8
			•				
•		er en	अंत क्	1	e	·	
	**						4
*							, in the second second
.i.		e e	4 <sup>2,7</sup> 1		•		,
- 4·					•		
2			e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	· •			
		$\mathbf{r}_{i} = \mathbf{r}_{i} + \mathbf{r}_{i} $	· ·				e de la companya de l
r		e y de	٠				
¥: -		<b>*</b>				<b>\$</b>	
ų.	wi <sub>1</sub>	3- 2 + <b>3</b> -				n de la grande de la companya de la La companya de la co	
* 4 ****			*				
: : -						•	
		*	And the second second		•		
		en e	2 4 4 4 4 4 4 4	4 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
			•				
<b>\$</b>		•	• •	<i>3</i>		en e	
			κ.				
,					÷ .:	<b>3</b> (1) (1)	j
Ia 3		* .	•				
						•	
7 15.			**************************************			•	الوخ 2 - د
							-
				*.	•		`. •
£.			* : 1				erio de la companya del companya de la companya del companya de la
•				•	fr.		
ř .				e de Ala			
•					÷,		
i i			e de la companya de l				•
				A 18. 15	5 S		

【0027】リチウム塩を溶解する濃度として、ゲル状 電解質なら、可塑剤中に0.1~3.0モルで実施でき るが、好ましくは0.5から2.0モル/リットルで用 いることができる。

【0028】上記構成の非水電解質電池においては、電池形状についても特に限定されることはない。例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、任意の形状とすることができ、薄型、大型等、サイズも任意に設定すればよい。

# [0029]

【実施例】次に、本発明を適用した具体的な実施例及び 比較例について、実験結果に基づいて説明する。

#### 【0030】実施例1

先ず、負極を次のように作製した。

【0031】粉砕した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)(ヘキサフルオロプロピレンの含有量:7重量%)10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをNーメチルー2ーピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体で20ある厚さ10μmの帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。

【0032】一方、正極を次のように作製した。

【0033】正極活物質(LiCoO2)を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1 モルの比率で混合し、空気中、900℃で5時間焼成した。次に、得られたLiCoO285重量部、導電剤として黒鉛5重量部、結着剤としてポリビニリデンフルオロライド10重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをN-メチルー2-ピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ $20\mu$ mの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。

【0034】以上のようにして得られた正極、負極を厚さ $25\mu$  mの微孔性ポリボロピレンフィルムからなるセパレーターを介して密着させ、炭酸プロピレン50 容量%、ジメトキシエタン50 容量%を混合した混合溶媒中に、67 ツ化リン酸リチウムを1 mo1/1 の割合で溶解させた電解液を注入し、サンプル電池を作製した。

# 【0035】 実施例2~24

負極中、正極中の結着剤を表1のようにして作製した以外は、実施例1と同様に電池を作製した。

# 【0036】 実施例25

先ず、負極を次のように作製した。

【0037】粉砕した黒鉛粉末90重量部と、結着剤としてポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン) (ヘキサフルオロプロピレンの含有量:7重量%)10重量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれをN-メチル-2-ピロリドンに分散させス50

ラリー状とした。そして、このスラリーを負極集電体である厚さ  $10\mu$  mの帯状銅箔の片面に均一に塗布し、乾燥後、ロールプレス機で圧縮成形し、負極を作製した。 【0038】一方、正極を次のように作製した。

【0039】正極活物質(LiCoO2)を得るために、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルの比率で混合し、空気中、900℃で5時間焼成した。次に、得られたLiCoO285重量部、導電剤として黒鉛5重量部、結着剤としてポリビニリデンフルオロライド10重量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれをNーメチルー2ーピロリドンに分散させスラリー状とした。そして、このスラリーを正極集電体である厚さ20μmの帯状アルミニウム箔の片面に均一に塗布し、乾燥した後、ロールプレス機で圧縮成形し、正極を作製した。

【0040】さらに、ゲル状電解質を次のようにして得た。

【0041】負極、正極上に炭酸エチレン(EC)42.5重量部、炭酸プロピレン(PC)42.5重量部、LiPF615重量部からなる可塑剤30重量部に、ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)(ヘキサフルオロプロピレンの含有量:7重量%)10重量部、そして炭酸ジエチル60重量部を混合溶解させた溶液を均一に塗布し、含浸させ、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを気化、除去しゲル状電解質を得た。

【0042】ゲル状電解質を塗布した負極、及び正極を ゲル状電解質側をあわせ、圧着することで平板型ゲル状 電解質電池を作製した。

#### 【0043】実施例26~48

負極中、正極中の結着剤を表2のようにして作製した以 外は、実施例25と同様に電池を作製した。

#### 【0044】比較例1~9

負極中、正極中の結着剤を表1のようにして作製した以 外は、実施例1と同様に電池を作製した。

#### 【0045】比較例10~18

負極中、正極中の結着剤を表2のようにして作製した以 外は、実施例25と同様に電池を作製した。

#### 【0046】評価

6 各実施例、比較例で用いた正極、負極の活物質層の集電 体への接着強度測定を行い、次のように評価した。

【0047】短冊状に切り取った電極に粘着テープを貼り、集電体と活物質層を一部剥離させ、引っ張り試験機で180°に引っ張り、そのときの応力から接着強度を算出した。

【0048】また、実施例 $1\sim48$ 及び比較例 $1\sim18$ の電池について、理論容量の1時間率充放電(1C)を行い、次のように評価した。

【0049】各電池に対して、23℃、5時間率 (O. 2C) の定電流定電圧充電を上限4.2Vまで15時間

6

	in the second of		तिस्य अस्ति । र ८०४ - दिश	THE PERSON	e. v			
-e11								
							•	
			٠.		•			
	en de la companya de La companya de la co	٠		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		•		3
				9 . y * · ·		-		- T
			•		1 × 1 × 1			e de
	en e	**			**************************************	•		
			e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		en e	.*	•	- P
₹.					e .	:		W.
- · ·		* *	4 · •.		e e G			
£.								Ĵ.
	en e							
			2"		s visi			
						1 -		
								* 4.
As.					*			
	and the second s							e e e e e e e e e e e e e e e e e e e
41 - 1								194 194
			•	- 1				
				10 July 1		• 1.		
*		4						
13			. 2					
	than the end of property of participations of	1		÷				
			÷.				7 v	
		•		•		4 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
\$								
					Ì	•		
Ž.	the state of the s			ợ.			•	
		••						
							•	
			*					
					e e		in the second	
			~			· ·		
4.7				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	A STATE OF S			
~							•	
1				•		.*		· .
4		•	The state of the state of	A 100 A 100 A 100 A 100 A	* *			(a)
and the state of t				*		:		, s
T.					e gran		v	्रे वि
								· •
				es es	<b></b>			
,			£		•			
					*			

8

行い、次にO.2Cの定電流放電を終止電圧2.5V間で行なった。放電容量はこのように決定し、これを100%としたときの1時間率充放電(1C)500サイクル後の容量維持率を計算した。

【0050】これらの測定結果を表1、表2及び図1、 図2に示す。 【0051】

Endo - 1

【表1】

作行学を1	T			13	<u> </u>		
	<b>魚框</b>		т	正任			500サイクル目の
	×(重量部)	ソ (重量部)	2 (重量%)	*(重量部)	y (重量部)	2(放棄%)	容量義券率(%)
実施例 1	0.5	9.5	7	10	D	_	78.3
実施例 2	5	5	7	10	0	_	77.B
安施例3	7	3	7	10	0	_	74.0
突游例 4	10	a	_	0.5	9.5	7	77.1
夹监例 5	10	0		5	5	7	78.0
突集的 8	10	0	-	7	3	7	73.2
與路例7	3	7	7	0	9.5	7	81.0
突旋仍 8	3	7	7	5	5	7	80.5
実施例9	3	7	7	7	3	7	80.1
実施例 1 0	0.5	9.5	7	3	7	7	82.6
実施例11	5	5	7	3	7	7	82.2
<b>実箱例12</b>	7	3	7	3	7	7	BO. 6
疾施例 1 3	1 0	D	_	3	7	3	73.9
夹牌例 1 4	10	0	_	2	7	7	78.2
安施例 1 5	10	0	_	3	7	1.5	74.4
突施例16	10	0	_	a	7	3 0	72.9
央施例 1 7	3	7	3	1 0	0		79.5
実施例 1 B	3	7	7	10	0		80.2
安施例19	3	7	1 5	10	0	_	76.2
<b>实施例20</b>	3	ז	3 0	10	٥		73.9
実務例21	3	7	3	3	7	3	B Q . B
突旋例 2 2	3	7	7	3	7	7	83.3
央施例23	3	7	1 5	3	7	1 5	82.4
实施例24	3	7	3 0	3	7	30	81.6
比較例 1	10	C	_	10	0	- 1	40.9
比較例 2	7	1	7	1 0	0	-	50,0
比較何 3	0	1 0	7	1 D	D		40.1
比較例4	10	0	-	7	1	7	49.6
比較例 5	10	0	_	0	10	7	39.2
比較例6	3	7	1	1 0	0	-	48.8
比较假7	3	7	4 0	10	0	- 1	49.6
比較例8	10	0	_ ~	3	7	1	49.0
比较例 B	10	0	-	3	7	40	49.9

X:ポリピニリデンフルオライド

y:コポリマー

z:ヘキサフルオロプロピレンの含有率

[0052]

【表2】

		can carried the control of the contr	
		and the state of t	
			· 1
			<b>`^</b> ^`
	3		e en
•			· <u>,</u>
<u></u>			
			· .
N.	•		
•	•		
<b>&gt;</b>			*.
			4.5 8
•			e.
		of many representations of the state of the	
÷.			
:			
4			
* '	,		
3,			
*			en t
<b>y</b>			
* * * * * * * * * * * * * * * * * * *			
₩.			
ን . ፍ			
the second			
y .			رق. اورا <b>نه</b> ور د
<b>ੀ</b> ਵਾ _ ਵਾ			
: 10 10			(a) (1)
평년 -			94 114
*; •			
102.			
en de la companya de La companya de la co	, e e e e e e e e e e e e e e e e e e e		
			N <sub>e</sub>
÷			
			j <sup>2</sup> a.

	AŒ	500サイクル目の					
	×(重長部)	y (軍員部)	z (重量%)	×(食量部)	y (重量部)	z (重量%)	量維持率(%)
实施例25	0.5	9.5	7	1 D	0	-	77.3
实施好26	5	5	7	1.0	0	_	76.4
实施例27	7	3	7	1 0	0	-	72.3
突旋例28	10	0	-	D. 5	9.5	7	76.1
実施例29	1 0	0	_	5	5	7	74.3
实施例30	1 D	0	_	7	3	7	71.8
突施 例 3 1	3	7	7	0	9.5	7	80.0
実施例32	3	7	7	5	5	7	79.4
実施例33	3	7	7	7	3	7	78.4
実施併34	D. 5	9.5	7	3	7	7	80.9
実施併35	5	5	7	3	7	7	80.8
実施例36	7	3	7	3	7	7	79. B
突炸例37	1 0	0	_	3	7	3	72.5
实施例38	1 0	0	_	3	7	7	7 6 . 5
実施例39	10	0	_	3	7	1 5	73.0
实施例4 D	10	0		3	7	3 0	71.9
突集例 4 1	3	7	3	10	0	-	78.5
宍施例42	3	7	7	1 0	0		78.5
实施例43	3	7	15	1 0	0	-	74.5
突旋例 4.4	3	7	3 D	1 0	0		72.5
安施例45	3	7	3	3	7	3	79.8
突飾例46	3	7	7	3	7	7	82.3
实施例47	3	7	1.5	3	7	1 5	80.7
突施例48	3	7	30	3	7	30	8 D. 6
比較例10	10	0	-	10	0		47.8
比较例 1 1	7	1	7	10	0	-	48.6
比較例12	0	1 0	7	10	o	_	39.7
<b>七鞍例13</b>	1 0	С	-	7	1	7	47.9
古教例14	1 0	0	- 1	0	10	7	38.2
<b>七較例15</b>	3	7	1	10	0	_	47.7
<b>七柱例16</b>	3	7	4 0	10	0	_	48.6
t較得17	10	0	-	3	7	1	47.3
t較例18	10	0		3	7	40	4 8 . 5

x:ポリピニリテンフルオライド

y:コポリマ-

2:ヘキサフルオロプロピレンの含有率

【0053】図1、図2から明らかなように、ポリ (ビ 40 ニリデンフルオロライドーcoーへキサフルオロプロピレン)を単独、または混合した電極の集電体への接着強度は向上しているのがわかった。

【0054】その効果がポリ (ビニリデンフルオロライドーcoーヘキサフルオロプロピレン) 中のヘキサフルオロプロピレンが3重量%から30重量%のとき、顕著な効果を示した。

【0055】ポリ(ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン)とポリビニリデンフルオロ ライドを混合する場合、ポリ(ビニリデンフルオロライ 40 ド-co-ヘキサフルオロプロピレン)が30重量%以上で顕著な効果が見られ、それは95重量%まで持続した。

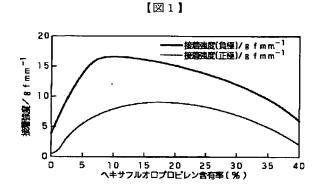
【0056】また、表1、表2から明らかなように、負極または正極にポリ(ビニリデンフルオロライドーcoーへキサフルオロプロピレン)とポリビニリデンフルオロライドとを混合した結着剤を用いた場合、ポリビニリデンフルオロライドのみのものに比べて、明らかに500サイクル後の維持率が良かった。その効果は負極に用いたときに大きかった。また、ポリ(ビニリデンフルオロライド-coーへキサフルオロプロピレン)中のへキ

	e de la companya de La companya de la co	in the second se	property of the		
e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	garage and the second		U Mary Mary Mary		
Target Line (1) (1) (1) (1) (1)			en e		A S
A Company of the Comp	*				
A CONTRACTOR OF THE SECOND		*			
April 1 April	·	and the second s		e de la companya de l	
		i na men			
	2				• 1
				•	
		- پر این			
				<del></del>	
				**************************************	
			• •		
					)
					. The second
	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e	er e e e e e e e e e e e e e e e e e e			
		e de la companya de		ev.	The state of the s
\$1.50 pt. 100					
				·	
					្រ ប៉ុន្តែ ទី១ ខ្លុំ
				•	, i
Marian San San San San San San San San San S					
			*		
es. T			•		
en e	1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -				
			* #**		
		A SECTION OF THE SECT	ing and the second of the seco		
### ·			$\label{eq:control_state} \begin{array}{ll} \mathbf{x} & \mathbf{x} & \mathbf{x} \\ \mathbf{x} & \mathbf{x} & \mathbf{x} \end{array}$	 	
	•		en e	112 1907 - William William (1907)	
			<b>.</b> 		
			· -		
				•	
			. (A) 		-)
				4.	
				** <b>u</b>	E. 製
	e er				
	• .		:		
		en e		•	

サフルオロプロピレンが3重量%から30重量%のとき、顕著な効果を示し、接着強度と相関性があった。【0057】ポリ(ビニリデンフルオロライドーcoーヘキサフルオロプロピレン)とポリビニリデンフルオロライドを混合する場合、ポリ(ビニリデンフルオロライドーcoーヘキサフルオロプロピレン)が30重量%以上で顕著な効果が見られ、それは95重量%まで持続し、やはり接着強度と相関性があった。

【0058】なお、非水電解液電池、ゲル状電解質電池 共に同様の傾向が得られた。

[0059]



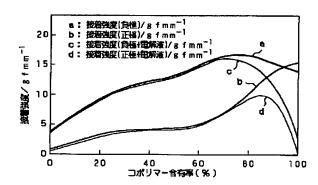
【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、負極電極や正極電極における活物質層の剥離を防止することができ、過酷な条件でも優れたサイクル性能を発揮する非水電解質電池を提供することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 ヘキサフルオロプロピレンの含有率と接着強度 の関係を示す特性図である。

【図2】コポリマーの含有率と接着強度の関係を示す特性図である。

【図2】



# フロントページの続き

(72) 発明者 畠沢 剛信

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

一株式会社内 (72)発明者 渋谷 真志夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ 一株式会社内 Fターム(参考) 5H003 AA04 AA06 BB02 BB04 BB05

BB11 BB38 BB48 BD04

5H029 AJ05 AJ11 AK03 AL06 AL07

AMO1 AMO2 AMO3 AMO4 AMO7

AM11 AM16 BJ02 BJ03 BJ04

DJ08 EJ12 EJ14 HJ01

the state of the s	
of the state of the The state of the state o	
and the state of the	4,
	. Ned an
	*.
a•	
the state of the s	
en e	
	٠.